Untersuchungen

über die Einwirkung von

Bromwasserstoff

auf

Sorbinsäure und Hydrosorbinsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in der Naturwissenschaft

an der Universität Tübingen

vorgelegt von

Karl Stahl

aus Stuttgart.

Tübingen, 1876.

Druck von Heinrich Laupp.

Untersuchungen

über die Einwirkung von

Bromwasserstoff

auf

Sorbinsäure und Hydrosorbinsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in der Naturwissenschaft

an der Universität Tübingen

vorgelegt von

Karl Stahl

aus Stuttgart.

Tübingen, 1876.

Druck von Heinrich Laupp.

Meinem väterlichen Freunde

Herrn W. Müller in Augsburg

aus Hochachtung und Dankbarkeit

gewidmet.

Unter den zahlreichen Verbindungen der organischen Chemie sind es in neuerer Zeit, abgesehen von den sogenannten aromatischen Verbindungen, vorzugsweise die ungesättigten Verbindungen der Fettreihe, welche das Interesse der Chemiker in hohem Grad in Anspruch nehmen; theils weil dieselben die Grundlage zu neuen interessanten Verbindungen bilden, theils weil an ihnen unsere modernen Ansichten über die Verkettung der Kohlenstoffatome am besten geprüft, oder neue Gesichtspunkte aufgestellt werden können. Während man früher dieselben einfach in homologen, nach ihrem Wasserstoff- oder Sauerstoffgehalt unterschiedenen Reihen zusammenfasste, ohne auf den Grund der grösseren oder geringeren Anzahl der mit dem Kohlenstoff verbundenen Atome Rücksicht zu nehmen, war es die Erkenntniss der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs, welche zu einer genaueren und bestimmteren Anschauungsweise über die Ursache des ungesättigten Verhaltens dieser Verbindungen führte. Hauptsächlich sind es zwei Anschauungsweisen, die noch heut zu Tage neben einander bestehen, ohne dass es gelungen wäre, die Unzulässigkeit der einen, oder die allgemeine Gültigkeit der andern unumstösslich nachzuweisen. Am Ende liegt auch hier die Wahrheit in

der Mitte, so dass in manchen Fällen die eine, in manchen Fällen dagegen die andere Anschauung die richtige ist.

Die eine dieser Ansichten sucht die Eigenschaften der ungesättigten Verbindungen, besonders die Leichtigkeit Additionsprodukte zu bilden, durch das Vorhandensein freier Kohlenstoffaffinitäten zu erklären. Die andere hält die Annahme freier Affinitäten für unzulässig und glaubt durch eine dichtere Bindung d. h. mehrfache Verkettung der einzelnen Kohlenstoffatome sowohl dem ungesättigten Verhalten dieser Verbindungen, als auch der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs Rechnung zu tragen.

Für die erstere Ansicht spricht namentlich die Existenz des Kohlenoxyds, in welchem unbedingt zwei freie Affinitäten angenommen werden müssen; dass in demselben sich die zwei noch freien Affinitäten des Kohlenstoffatoms wechselseitig binden sollen, ist nur eine Umschreibung der Thatsache. Ferner kennen wir ja auch zwei Elemente, bei denen wir annehmen müssen, dass die Atome derselben als solche existiren und sich nicht zu Molekülen verbinden, nämlich das Quecksilber und das Cadmium. Bei den Elementen der Stickstoffgruppe sind wir ebenfalls genöthigt, in vielen ihrer Verbindungen freie Affinitäten anzunehmen, wenn wir sie als fünfwerthig betrachten (ob wir nun der Ansicht Coupers beitreten, dass drei Affinitäten stärker seien und zwei schwächer, ändert daran nichts) und nicht wie Kekulé diejenigen Verbindungen der Stickstoffgruppe, in welchen ein Atom der betreffenden Elemente mit fünf einwerthigen Atomen in Verbindung ist, als molekulare Aneinanderlagerungen betrachten, also den Salmiak als $N\equiv\begin{matrix}H^4\\Cl\end{matrix}$ auffassen und nicht als $N\equiv H^3\ HCl$.

Für die zweite Ansicht spricht dagegen die Unmöglichkeit das freie Methylen CH_2 = Aethyliden $CH_3—CH=$ u. s. w. darzustellen, sowie dass wir Verbindungen kennen, in denen wir mit grosser Sicherheit mehrfache Bindung der Kohlenstoffatome annehmen können, so z. B. das Aethylen, Allylen und deren Homologe, ebenso das Benzol u. s. w. Ferner kennen wir keine organische Verbindung in isolirtem Zustande, in welcher eine ungerade Zahl von ungesättigten Valenzen vorhanden ist, sondern immer ist eine gerade Anzahl derselben vorhanden.

Die letztere Hypothese, die in neuester Zeit fast allgemeine Anerkennung gefunden hat, lässt aber die oben angeführten Thatsachen unerklärt, welche sicher beweisen, dass sowohl Atome, als auch Moleküle mit ungesättigten Affinitäten existiren können. Wenn wir auch in der organischen Chemie noch keine Fälle kennen, in welchen wir mit zwingender Nothwendigkeit, neben den scheinbar ungesättigten Verbindungen, wirklich ungesättigte Verbindungen annehmen müssen, so beweist dies durchaus nicht, dass es keine solche gibt. Es lässt sich im Gegentheil nicht läugnen, dass bei manchen Isomerieverhältnissen, für welche uns die letztere Hypothese keine Erklärung über das chemische Verhalten der betreffenden Verbindungen gibt, die Annahme wirklich ungesättigter Valenzen vieles für sich hat. Hieher gehören z. B. die Beziehungen zwischen der Maleïnsäure und der Fumarsäure, zwischen der Citraconsäure und der Mesaconsäure, und, wenn ich vorausgreife, zwischen der Brenzterebinsäure und der Hydrosorbinsäure.

Nach den aus neuester Zeit stammenden Versuchen [1])

1) Rud. Fittig, Ber. d. deut. chem. Ges. Bd. 9, S. 119.

vereinigt sich die Brenzterebinsäure nicht mit Bromwasserstoff, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100°, während die ihr so ähnliche Hydrosorbinsäure mit grosser Leichtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff addirt. Die Formel der Brenzterebinsäure ist:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH—CH=CH—COOH$$

die der Hydrosorbinsäure ist mit grosser Wahrscheinlichkeit:

$$CH^3—CH^2—CH^2—CH=CH—COOH.$$

Nimmt man bei beiden Säuren je doppelte Bindung an, so ist das oben erwähnte verschiedene Verhalten derselben gegen Bromwasserstoff nicht zu erklären.

Die Brenzterebinsäure und Hydrosorbinsäure gehören einer Reihe von Säuren an, welche sich von der Reihe der Fettsäuren durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheiden und also die allgemeine Formel $C^nH^{2n-2}O^2$ haben. Wieder durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet sich die Säurereihe, welcher die Sorbinsäure angehört.

Die Sorbinsäure wurde zuerst von A. W. Hofmann[1]) untersucht, der sie aus dem Vogelbeeröl, das Merk als Nebenprodukt bei der Aepfelsäuregewinnung aus Vogelbeeren erhalten hatte, durch Einwirkung von festem Kalihydrat, concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure darstellte. Da die auf diese Weise erhaltene Säure gleiche Zusammensetzung, aber andere physikalische Eigenschaften als das Vogelbeeröl hatte, glaubte er es

1) Ann. d. Chem. Bd. 110, S. 129.

mit zwei isomeren Säuren zu thun zu haben und gab dem ursprünglich Vogelbeeröl genannten Körper den Namen Parasorbinsäure. Aus den Untersuchungen der Säure sowohl, wie mehrerer Salze und des Aethyläthers gelangte er zu dem Resultate, dass die Sorbinsäure einer neuen Reihe von Säuren angehöre und die Formel $C^6H^8O^2$ habe.

Nach und nach wurden auch andere Glieder dieser Reihe $C^nH^{2n-4}O^2$ bekannt, so die Tetrolsäure, Palmitol-, Stearol- und Behenolsäure. Die Sorbinsäure wurde jedoch längere Zeit nicht mehr in Arbeit genommen, bis endlich im Jahre 1871 Fittig und Barringer [1]) die Untersuchung derselben fortsetzten.

Zunächst gelang es ihnen, durch Wasserstoff aus Natriumamalgam und Wasser, der Sorbinsäure zwei Wasserstoffatome anzulagern und sie in Hydrosorbinsäure $C^6H^{10}O^2$ überzuführen. Der Versuch, die Hydrosorbinsäure, durch weitere Wasserstoffanlagerung, in eine Capronsäure zu verwandeln gelang nicht.

Mit Brom vereinigt sich dieselbe leicht unter Bildung von Dibromcapronsäure $C^6H^{10}Br^2O^2$; diese wird durch Kaliumhydroxyd in Sorbinsäure zersetzt. Durch Vereinigung von 2 Brommolekülen mit Sorbinsäure stellten sie auch eine Tetrabromcapronsäure dar. Schliesslich wiesen sie noch nach, dass die von Hofmann mit dem Namen Parasorbinsäure belegte Verbindung nicht existire, sondern nur verunreinigte Sorbinsäure sei.

In einer zweiten Abhandlung veröffentlichen Kachel und Fittig [1]) eine bessere Darstellungsmethode

1) Ann. d. Chem. Bd. 161, S. 307.
2) Ann. d. Chem. Bd. 168, S. 276.

des Sorbinsäuretetrabromids, anstatt wie früher die Sorbinsäure unter Wasser mit Brom zusammenzureiben, übergiessen sie Sorbinsäure mit Schwefelkohlenstoff und setzen nach und nach die berechnete Menge Brom zu. Die Salze dieses Tetrabromids besitzen die merkwürdige Eigenschaft, sich beim Kochen mit Wasser in Brommetall und freies Tetrabromid zu zersetzen, was nur so erklärt werden kann, dass sich ein Theil des Salzes vollständig zersetzt und die freiwerdende Bromwasserstoffsäure eine entsprechende Menge des übrigen Salzes unter Abscheidung von freiem Tetrabromid zersetzt. Wenn die Abscheidung von letzterem durch Zusatz von kohlensaurem Baryum verhindert wird, so entweichen beim Kochen heftig riechende, die Augen stark angreifende Dämpfe, die mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit Acroleïn sind. Durch Wasserstoff werden alle vier Bromatome aus dem Tetrabromid entfernt und Sorbinsäure gebildet.

Das Sorbinsäuredibromid $C^6H^8Br^2O^2$ stellten sie dar durch Einwirkung von einem Molekül Brom auf ein Molekül Sorbinsäure unter gleichen Versuchsbedingungen, wie bei der Darstellung des Tetrabromids.

Bei der Zersetzung mit schmelzendem Kalihydrat zerfällt die Hydrosorbinsäure in normale Buttersäure und Essigsäure.

Sorbinsäure wird durch Kalihydrat sehr schwer angegriffen, es entstehen dabei harzige Produkte, welche nicht näher untersucht wurden.

Dies ist der kurze Inhalt der über Sorbinsäure und deren Derivate veröffentlichten Arbeiten. Der Zweck, zu welchem die nachfolgende Untersuchung unternom-

men wurde, war hauptsächlich der, die Sorbinsäure beziehungsweise Hydrosorbinsäure in eine Capronsäure überzuführen, was natürlich sehr wichtige Rückschlüsse auf die Constitution der beiden genannten Säuren selbst gestatten musste, falls eine Capronsäure von bekannter Constitution erhalten würde. Direkt durch Wasserstoffanlagerung konnte allerdings, wie aus den Versuchen von Fittig und Barringer hervorgeht, keine Capronsäure erhalten werden. Ebensowenig gelang es Kachel und Fittig im Sorbinsäuretetrabromid die vier Bromatome durch Wasserstoff zu ersetzen. Ob die von Fittig und Barringer aus Hydrosorbinsäure erhaltene Dibromcapronsäure in Capronsäure übergeführt werden kann, ist bis jetzt nicht untersucht, ist aber nach dem Verhalten der homologen und nur um ein Kohlenstoffatom ärmeren Angelicasäure [1]), die ebenfalls zwei Bromatome addirt, diese jedoch beim Behandeln mit Natriumamalgam und Wasser wieder verliert, unwahrscheinlich.

Es waren nun noch folgende Wege möglich, um zum Ziele zu gelangen.

Der von Fittig und Mielck bei der Brenzterebinsäure eingeschlagene Weg, nämlich das Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas rothem Phosphor. Diese Methode hat jedoch wegen der vielen Nebenprodukte, die sich dabei bilden, sowie auch wegen der Schwierigkeiten, die das Einschmelzen in Glasröhren und Erhitzen auf hohe Temperatur bietet, ihr Unbequemes.

Der andere Weg, der Sorbinsäure oder Hydrosor-

---

1) Jaffé, Ann. d. Chem. Bd. 135, S. 229.

binsäure Jodwasserstoff oder Bromwasserstoff anzulagern und so die Di- und Monobromcapronsäure zu bilden, diese sodann mit Wasserstoff in eine Capronsäure überzuführen, versprach glattere Umsetzungen. Diese Hoffnung gieng allerdings nur theilweise in Erfüllung.

Nachstehende Arbeit wurde auf Anregung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. Fittig, unternommen. Ich ergreife mit Vergnügen auch diese Gelegenheit, um ihm für die aufopfernde Theilnahme an meiner Arbeit, die er mir mit Rath und That zu Theil werden liess, meinen besten Dank zu sagen.

Als Ausgangspunkt diente Sorbinsäure, die von Trommsdorff in Erfurt bezogen war und sich als rein erwies. Bei der Darstellung von Hydrosorbinsäure verfuhr ich ziemlich ebenso, wie Fittig und Barringer. Practisch zeigte es sich, während der Zersetzung des Natriumamalgams, die alkalische Flüssigkeit von Zeit zu Zeit mit Schwefelsäure zu neutralisiren. Das Destilliren mit den Wasserdämpfen glaubte ich umgehen zu können und schied die Hydrosorbinsäure direkt, aus dem durch Behandeln mit Natriumamalgam erhaltenen Natriumsalz ab. Auf diese Weise bekommt man jedoch die mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, hochsiedende Verbindung in die Hydrosorbinsäure und letztere kann durch Destillation nicht vollständig davon getrennt werden. Die abgehobene Säure wurde mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium entwässert [1]).

1) Die Hydrosorbinsäure ist ziemlich löslich in Wasser, ebenso löst die Hydrosorbinsäure etwa $^1/_{10}$ ihres Volumens Wasser auf. Beim Entwässern der Hydrosorbinsäure beobachtete

Bei der Destillation gieng der grösste Theil bei 208° bis 210° C. über. Diese Fraction wurde gesondert aufgefangen und nochmals destillirt, wobei die Säure fast vollständig, constant bei 208° C. (Quecksilberfaden ganz in Dampf) übergieng.

Fittig und Barringer fanden 204,5° C., diese Differenz erklärt sich wohl daraus, dass ihr Siedepunkt nur ein corrigirter ist und dass sie eine kleinere Menge destillirten.

Der bei 215° C. noch nicht übergegangene Theil wurde mit Wasserdämpfen destillirt, wobei noch eine kleine Menge Hydrosorbinsäure übergieng. Der nichtflüchtige Theil war in der Siedehitze im Wasser gelöst, während er sich beim Erkalten in Oeltropfen auf demselben ansammelte. Er beträgt etwa 10% der angewandten Sorbinsäure. Von diesem Körper, den auch Fittig und Barringer schon unter den Händen hatten und den sie nach der Analyse des Baryumsalzes für polymer mit der Hydrosorbinsäure hielten, stellte ich das Baryumsalz dar, das sich aus heissem Wasser als zähe Masse ausscheidet, die beim Erkalten scheinbar amorph erstarrt, in trockenem Zustande bei 270° noch nicht schmilzt, sich jedoch etwas bräunt. In Alkohol ist das Baryumsalz fast unlöslich, es scheidet sich daher beim Zusatz von Alkohol zu der concentrirten wässrigen Lösung als weisser Niederschlag ab, was zu seiner Reindarstellung wichtig ist, da es aus Wasser nicht gut krystallisirt erhalten werden kann.

Da die weitere Untersuchung dieser Säure mich

---

ich, dass die noch wasserhaltige Säure Chlorcalcium auflöst, das sich beim weiteren Entwässern in Krystallen ausscheidet.

von meinem Ziele abgelenkt hätte, musste ich darauf verzichten.

Bei zwei Versuchen, bei welchen ich Jodwasserstoff auf Hydrosorbinsäure, das eine mal bei 160° bis 180° C., das andere mal beim Siedepunkt der Säure, einwirken liess, wurden keine brauchbaren Resultate erzielt, da die Produkte nicht rein erhalten werden konnten. Es scheint jedoch, dass sich Jodwasserstoff an die Hydrosorbinsäure angelagert hatte.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Sorbinsäure.

Die Säure wurde in einem im Paraffinbade befindlichen Gefässe zum Schmelzen erhitzt und nun Bromwasserstoff zugeleitet; hiebei zeigte sich jedoch der Uebelstand, dass, sobald die Entwicklung von Bromwasserstoff begann, derselbe so rasch von der geschmolzenen Säure absorbirt wurde, dass sie zurückstieg und in dem kalten Zuleitungsrohr erstarrte. Ferner sublimirte die Säure und setzte sich an den kälteren Stellen des Gefässes an.

Nachdem einige Versuche durch diese Missstände vereitelt worden waren, gab ich dieselben auf und suchte auf folgende Weise zum Ziele zu gelangen.

Sorbinsäure wurde in Toluol gelöst und in die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff eingeleitet, der auch reichlich absorbirt wurde. Die Flüssigkeit war nach der Einwirkung des Bromwasserstoffes dunkelgrün gefärbt und schied selbst beim Abkühlen in Eis nichts aus. Der grösste Theil des Toluols wurde bei einer, 125° nicht übersteigenden Temperatur,

abdestillirt, während welcher Operation beständig Bromwasserstoff in Strömen entwich. Aus dem Rückstand schied sich beim Erkalten eine Krystallmasse ab, die herausgenommen, abgepresst und aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die erhaltene gut krystallisirte Verbindung war frei von Brom, hatte ganz das Aussehen der Sorbinsäure und genau ihren Schmelzpunkt, so dass an der Identität derselben mit Sorbinsäure nicht gezweifelt werden konnte.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich bei diesem Versuch Bromwasserstoff an die Sorbinsäure angelagert hatte, dass diese Verbindung sich jedoch beim Abdestilliren des Toluols zersetzte, da sonst das beständige Entweichen von Bromwasserstoff keine Erklärung fände.

Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf Sorbinsäure und Hydrosorbinsäure.

Die Bromwasserstoffsäure wurde nach der Vorschrift von Tompsoë [1]) dargestellt. In einer Retorte mit langem Halse wurden 10 gr. rother Phosphor und 20 gr. Wasser gebracht, hiezu nach und nach durch einen Scheidetrichter 100 gr. Brom zugesetzt. Das Gas wurde durch 2 U röhren geleitet, welche mit Glasscherben, gemengt mit feuchtem amorphem Phosphor, angefüllt waren, um übergehendes Brom in Bromwasserstoff zu verwandeln. Das Absorptionswasser, in welches so lange Bromwasserstoff eingeleitet wurde, bis die Gasblasen vollkommen unabsorbirt durchgiengen, stand in Eis.

1) Ber. d. deut. chem. Ges. Bd. 3, S. 400.

Da es sich bei einem vorläufigen Versuch als sehr wahrscheinlich gezeigt hatte, dass die Sorbinsäure, schon bei gewöhnlicher Temperatur, Bromwasserstoff addire, so wurde ein zweiter in dieser Richtung angestellt, welcher diese Vermuthung bestätigte.

$2^1/_2$ gr. Sorbinsäure wurden mit 32 gr. rauchender Bromwasserstoffsäure in einem gut schliessenden Stöpselgefäss zusammengebracht. Sie löste sich beim Schütteln nach etwa $^1/_2$ Stunde vollkommen klar auf. Nach mehreren Stunden trübt sich die Lösung wieder und eine Oelschichte sammelt sich auf der Säure an, die jedoch nach einigen Tagen untersinkt. Wahrscheinlich rührt dies daher, dass sich zuerst nur ein Molekül Bromwasserstoff anlagert und die gebildete Monobrombydrosorbinsäure erst allmählig durch Anlagerung eines zweiten Bromwasserstoff-Moleküls in Dibromcapronsäure übergeht.

Nachdem sich das Oel vollständig unten abgesetzt hatte, wurde die, zwar noch etwas trübe, Bromwasserstoffsäure abgegossen, das Oel, welches eine dicke Consistenz hatte und gelblich gefärbt war, mehrmals mit Wasser gewaschen und dann neben Schwefelsäure gesetzt. Nach mehrtägigem Stehen fieng darin Krystallbildung an. Die Krystalle waren jedoch in eine ölige Masse eingebettet, die selbst nach längerem Stehen über Schwefelsäure nicht fest wurde und abgepresst werden musste.

Aus der abgegossenen Bromwasserstoffsäure schieden sich nach einiger Zeit Krystalle ab, die herausgenommen und mit Wasser gewaschen wurden. Sie waren

nach dem Resultate mehrerer Brombestimmungen beinahe reine Dibromcapronsäure.

Bei einer zweiten Darstellung von Dibromcapronsäure verfuhr ich etwas anders. Die Sorbinsäure wurde mit dem doppelten der berechneten Menge Bromwasserstoffsäure zusammengebracht. Die Lösung und Ausscheidung trat in derselben Weise ein, wie oben beschrieben. Die Säure, die sich unten angesammelt hatte, wurde jedoch nicht gleich abgehoben, sondern im Gefäss öfters durchgeschüttelt. Nach 14tägigem Stehen bildeten sich Krystalle. Da die auf diese Weise erhaltene Masse noch ein Oel eingeschlossen enthielt, wurde sie in einem Mörser zerrieben und aufs neue mit rauchender Bromwasserstoffsäure zusammen gebracht. Das dadurch erhaltene Produkt war vollständig in krystallinischen Zustand übergeführt. Es enthielt allerdings, wie sich später beim Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff zeigte, noch von dem öligen Produkt, aber verhältnissmässig sehr wenig.

Die Frage, ob das ölige Produkt eine isomere Dibromcapronsäure, oder Monobromhydrosorbinsäure ist, konnte ich durch keine Versuche entscheiden, da es nicht leicht möglich war, dasselbe von den Krystallen zu trennen. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass es Monobromhydrosorbinsäure ist.

Um die Dibromcapronsäure vollkommen rein zu erhalten, wurde ein passendes Lösungsmittel für dieselbe gesucht. In heissem Wasser löst sich dieselbe schwer und scheidet sich beim Erkalten anfangs als Oel ab, nach dem Hineinbringen eines kleinen Krystalls erstarren die Oeltröpfchen sofort und aus der Lösung schei-

den sich vollkommen farblose Krystalle ab. Kocht man die Lösung längere Zeit, so lösen sich neu zugesetzte Quantitäten immer wieder auf, beim Erkalten scheidet sich jedoch nichts mehr aus. Die Dibromcapronsäure wird also schon beim Kochen mit Wasser zersetzt. Dies bestätigte ein späterer Versuch. Das dabei erhaltene Produkt konnte jedoch aus Mangel an Zeit nicht näher untersucht werden, dasselbe ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, in Wasser jedoch leicht löslich.

In Benzol und Schwefelkohlenstoff ist die Dibromcapronsäure ungemein leicht löslich, es gelingt jedoch, sie aus Schwefelkohlenstoff in schönen, vollkommen farblosen, compakten Krystallen zu erhalten, die beim Zerdrücken ähnlich wie Campher Elasticität zeigen. Sowohl die aus Schwefelkohlenstoff, als auch die aus Wasser erhaltenen Krystalle schmelzen bei 68° C., während die aus der Bromwasserstoffsäure direckt ausgeschiedenen Krystalle schon bei 64° C. schmelzen.

Die mit der aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirten Verbindung ausgeführten Analysen lieferten folgende Zahlen.

I. 0,3572 gr. über Schwefelsäure getrockneter Krystalle gaben 0,3461 gr. CO^2 und 0,1112 gr. H^2O.

II. 0,2592 gr. gaben 0,3560 Ag Br = 0,1515 Br.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C^6	72	26,28	26,40	—
H^{10}	10	3,65	3,46	—
Br^2	160	58,39	—	58,44
O^2	32	11,68	—	—
	274	100,00		

Das Resultat dieser Analysen lässt keinen Zweifel darüber, dass sich an die Sorbinsäure zwei Moleküle Bromwasserstoff angelagert haben und eine Dibromcapronsäure entstanden ist.

$$C^6H^8O^2 + 2BrH = C^6H^{10}Br^2O^2$$

Die Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf Hydrosorbinsäure geht weit rascher vor sich als auf Sorbinsäure, was abgesehen davon, dass sich an erstere nur ein Molekül, an letztere dagegen zwei Moleküle Bromwasserstoff anlagern müssen, auch daher rühren mag, dass die Sorbinsäure fest und die Hydrosorbinsäure flüssig ist.

Die Hydrosorbinsäure löst sich augenblicklich, selbst bei 0^0, in der Bromwasserstoffsäure vollkommen klar auf. Nach Verlauf von $^1/_4$ Stunde beginnt die Flüssigkeit sich wieder zu trüben, Oeltröpfchen scheiden sich aus, die sich bald oben ansammeln und eine gelbliche Oelschicht auf der Bromwasserstoffsäure bilden. Nach Verlauf von wenigen Stunden ist die ganze Flüssigkeit in zwei klare Schichten getheilt und die Reaktion beendigt. Das so erhaltene Produkt wurde mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,2611 gr. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,3530 gr. CO^2 und 0,1312 gr. H^2O.

II. 0,2540 gr. gaben 0,2448 gr. Ag Br = 0,1042 gr. Br.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C^6	72	36,92	36,87	—
H^{11}	11	5,64	5,58	—
Br	80	41,03	—	41,02
O^2	32	16,41	—	—
	195	100,00		

Die Reaktion war also glatt nach der Gleichung

$$C^6H^{10}O^2 + BrH = C^6H^{11}BrO^2$$

verlaufen.

Die Monobromcapronsäure stellt eine fast farblose Flüssigkeit von einem der Hydrosorbinsäure zwar ähnlichen, jedoch angenehmeren Geruch dar; sie ist schwerer als Wasser und konnte bei — 18° C. nicht fest erhalten werden.

Der Verlauf dieser beiden Reaktionen zeigt, wie wir uns den mancher anderer Reaktionen zu denken haben, bei welchen dies nicht so deutlich hervortritt. Beim Eintragen der Hydrosorbinsäure in die Bromwasserstoffsäure lagert sich zuerst ein Molekül Bromwasserstoff als solches an das Molekül der Hydrosorbinsäure an, dann erst wird sowohl die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome (wenn wir keine freien Affinitäten annehmen), als auch die Bindung von Wasserstoff und Brom gelöst, die frei gewordenen Affinitäten sättigen sich und Brom und Wasserstoff treten in das Molekül der Hydrosorbinsäure ein.

Versuche die Mono- und Dibromcapronsäure in Capronsäure überzuführen.

Monobromcapronsäure wurde mit Wasser übergossen, nach und nach das dreifache der berechneten Menge Natriumamalgam zugesetzt, die Flüssigkeit vom Quecksilber abgegossen, mit Schwefelsäure angesäuert und so lange unter erneutem Wasserzusatz destillirt, als das Destillat noch sauer reagirte. Letzteres wurde

mit kohlensaurem Natrium neutralisirt und zur Trockene gedampft, aus dem Natriumsalz die Säure abgeschieden, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium entwässert. Bei der Destillation gingen anfangs noch einige Wassertropfen über, dann stieg das Thermometer von 200° C. langsam bis auf 216° C., wo die Destillation unterbrochen wurde. Bei einer wiederholten Destillation ging der grösste Theil zwischen 212° C. und 215° C. über.

Die Analyse des bei 212° bis 215° übergegangenen Produktes gab nachfolgende Zahlen.

0,1724 Gr. Substanz gaben 0,3974. Gr. CO^2 und 0,1437 H^2O.

Berechnet			Gefunden	Berechnet		
C^6	72	63,16	62,87	C^6	72	62,07
H^{10}	10	8,77	9,16	H^{12}	12	10,34
O^2	32	28,07	—	O^2	32	27,59
	114	100,00			116	100,00

Nach dem Resultat dieser Analyse kann wohl kein Zweifel darüber herrschen, dass die gebildete Säure die Zusammensetzung der Hydrosorbinsäure hatte.

Sehr interessant war es nun zu untersuchen, ob die erhaltene Säure Hydrosorbinsäure, oder eine Isomere derselben war, zu welcher Vermuthung der hohe Siedepunkt Veranlassung gab. Das Brom müsste in letzterem Falle mit einem andern Wasserstoffatom ausgetreten sein, als mit demjenigen, mit welchem es eintrat. Um diese Frage zu entscheiden, wurde das Calciumsalz und das Baryumsalz näher untersucht.

Das Calciumsalz besitzt die Eigenschaft des hydrosorbinsauren Calciums, in kaltem Wasser etwas löslicher zu sein, als in heissem.

Das Baryumsalz krystallisirte und verhielt sich auch beim Erhitzen wie hydrosorbinsaures Baryum, bei 250° bräunte es sich ohne zu schmelzen. Eine damit ausgeführte Löslichkeitsbestimmung ergab folgende Zahlen:

2,5902 Gr. bei 18° C. gesättigter Lösung gaben 0,1590 Ba SO^4.

100 Thl. Lösung enthalten also bei 18° 9,56 % Ba $(C^6H^9O^2)^2$.

Für hydrosorbinsaures Baryum wurde gefunden:

4,7037 Gr. bei 19° gesättigter Lösung gaben 0,2986 Gr. Ba SO^4. Woraus folgt, dass 100 Thl. Lösung bei 19° 9,89 % hydrosorbinsaures Baryum enthalten.

Aus der Uebereinstimmung der Eigenschaften dieser beiden Salze kann mit Sicherheit der Schluss gezogen werden, dass aus Monobromcapronsäure sich Hydrosorbinsäure wieder gebildet hat. Woran es liegt, dass der Siedepunkt um einige Grade zu hoch gefunden wurde, ist mir nicht recht klar, es wird dies aber auf kleine Verunreinigungen zurückzuführen sein.

Diese Zersetzung durch Natriumamalgam ist nur verständlich, wenn die Monobromcapronsäure schon durch verdünnte Natronlauge zersetzt wird, was durch folgenden Versuch nachgewiesen wurde:

Monobromcapronsäure wurde in verdünnter Natronlauge gelöst; gleich nach der Lösung schied sich beim Ansäuern mit Schwefelsäure die gebromte Säure wieder unverändert aus, was daran erkannt wurde, dass die ausgeschiedenen Oeltropfen in der Flüssigkeit untersanken und sich selbst in viel Wasser nicht lösten. Als dagegen ein Theil derselben Probe nach Verlauf von 1½ Tagen angesäuert wurde, schied sich nichts mehr

aus, was offenbar nur daher rühren kann, dass die entstandene Verbindung in Wasser löslich ist. Ich hielt es nicht für nöthig, diese Zersetzung weiter zu verfolgen, denn da das erste Mal nur die Natronlauge gewirkt haben kann, kann dieses Mal nur wieder Hydrosorbinsäure entstanden sein.

Da in alkalischer Lösung Zersetzung der Monobromcapronsäure stattfand, wurde Wasserstoff in saurer Lösung darauf einwirken gelassen und zwar aus Zink und Schwefelsäure. Weil bei gewöhnlicher Temperatur die Wasserstoffentwicklung sehr schlecht gieng, wurde die Masse einen Tag lang am aufsteigenden Kühler auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf so lange destillirt, als das Destillat noch sauer reagirte, das Natriumsalz dargestellt, aus diesem die Säure abgeschieden und destillirt. Der grösste Theil gieng bei 207° C. bis 209° C. über (Spkt. der Hydrosorbinsäure 208° C.), so dass die Vermuthung sehr nahe lag, es habe sich wieder Hydrosorbinsäure gebildet, womit auch der Geruch übereinstimmte.

Die Löslichkeitsbestimmung des Baryumsalzes ergab folgende Zahlen:

4,8069 Gr. der bei 19° gesättigten Lösung gaben 0,2977 Gr. $BaSO^4$; woraus folgt, dass 100 Thle. Lösung bei 19° 9,65 % $(C^6H^9O^2)^2$ Ba enthalten.

Wie schon einmal erwähnt, sind in 100 Thl. Lösung bei 19° 9,89 % hydrosorbinsaures Baryum enthalten.

Das Baryumsalz verhält sich auch beim Erhitzen ganz wie hydrosorbinsaures Baryum.

Die Eigenschaften des Baryumsalzes, sowie der Siedepunkt der Säure machen es unzweifelhaft, dass

dieselbe Hydrosorbinsäure ist. Wie es scheint, hat der Wasserstoff nicht eingewirkt, weil die gebromte Säure nicht in Lösung war, beim Erwärmen auf dem Wasserbade, oder beim Abdestilliren mit Wasserdämpfen hat sich Bromwasserstoff abgespalten und Hydrosorbinsäure gebildet. Es ist gerne möglich, dass hiebei das Zink mitgewirkt hat.

Ein Versuch durch Einwirkung von Wasserstoff aus Natriumamalgam auf Monobromcapronsäure in saurer alkoholischer Lösung zum Ziele zu gelangen, schlug wegen der geringen Ausbeute an Salz auch fehl. Die aus dem erhaltenen Baryumsalz frei gemachte Säure zeigt jedoch ganz den Geruch der Hydrosorbinsäure, der von dem, selbst in kleinen Quantitäten so intensiven, widerwärtigen Geruch der Capronsäure mit Leichtigkeit unterschieden werden kann.

Dibromcapronsäure wurde auf die schon öfter beschriebene Weise mit Natriumamalgam behandelt, jedoch während der Einwirkung die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure öfters neutralisirt; schliesslich wurde mit Schwefelsäure angesäuert, mit Wasserdämpfen destillirt[1]), aus dem Destillat das Natriumsalz dargestellt und daraus die Säure frei gemacht. Bei der Destillation zeigte die Säure jedoch keinen constanten Siedepunkt, bei 205° fieng sie an zu sieden, die Hauptmenge gieng jedoch erst bei 215° C. bis 220° C. über. Das ganze

1) Es bleibt auch bei dieser Operation, wie bei der Darstellung der Hydrosorbinsäure im Destillationsgefäss ein mit den Wasserdämpfen nicht flüchtiges Oel zurück, das mit jenem identisch sein könnte.

Destillat wurde in das Baryumsalz verwandelt und das durch successives Auskrystallisiren aus der heissen Lösung gewonnene Salz nochmals durch freiwilliges Verdunsten der kalt gesättigten Lösung umkrystallisirt. Auf diese Weise wurde es in vollkommen farblosen, concentrisch gruppirten Nadeln erhalten. Mehrere damit ausgeführte Schmelzpunktbestimmungen ergaben übereinstimmend, dass es bei 219° C. bis 220° C. schmilzt, wobei es sich jedoch etwas bräunt.

Zum Zweck der Analyse wurde das lufttrockene Baryumsalz im Luftbade zuerst auf 100°, dann, da kein constantes Gewicht erhalten werden konnte, auf 110° und schliesslich auf 130° erwärmt. Weil es jedoch nach 17 Wägungen immer noch abnahm und auch ziemlich stark roch, musste angenommen werden, dass es sich dabei zersetze, was sich auch bestätigte, denn es löste sich nicht mehr klar in Wasser.

0,2122 Gr. lufttrockenes Salz gaben 0,1340 Ba SO^4.

	Berechnet		Gefunden		Berechnet	
$(C^6H^{11}O^2)^2$	230	62,67	—	$(C^6H^9O^2)^2$	226	62,26
Ba	137	37,33	37,13	Ba	137	37,74
	367	100,00			363	100,00

Löslichkeitsbestimmung:

2,2410 Gr. Lösung bei 19° gesättigt gaben 0,1201 Gr. Ba SO^4. Hieraus folgt, dass 100 Thl. Lösung bei 19° 8,44 % $(C^6H^{11}O^2)^2$ Ba enthalten.

Lieben und Rossi[1]) fanden für das normale capronsaure Baryum:

100 Theile Lösung enthalten bei 18,5° 8,5 % Salz.

1) Ann. d. Chem. Bd. 165, S. 118.

Aus diesen Resultaten glaube ich den Schluss ziehen zu dürfen, dass aus der Dibromcapronsäure durch Ersetzung des Broms durch Wasserstoff eine Capronsäure und zwar die normale Capronsäure entsteht. Allerdings spricht dagegen der hohe Siedepunkt, aber da diese Erscheinung im Verlauf meiner Arbeit, dort wo nachgewiesen wird, dass die Monobromcapronsäure in Hydrosorbinsäure gespalten wird, mir schon einmal vorkam und sie damals, da schwerwiegendere Beweisgründe vorlagen, durch die Annahme geringer Verunreinigungen oder der zu kleinen Menge des Destillats erklärt wurde, glaube ich sicher, dass sie auch diesmal darauf zurückzuführen ist. Sehr wünschenswerth wäre es freilich, dass der Siedepunkt der reinen Säure, die aus dem Baryumsalz dargestellt werden könnte, festgestellt, sowie dass von der reinen Säure eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung gemacht würde.

Leider war es mir nicht mehr möglich, diese beiden entscheidenden Beweise noch beizubringen. Man müsste dazu jedenfalls beträchtlichere Quantitäten Dibromcapronsäure in Arbeit nehmen, denn aus 10 Gr. derselben erhielt ich wenig mehr als 1 Gr. vollkommen reines Baryumsalz.

Am Schlusse meiner Arbeit muss ich leider gestehen, dass der ursprüngliche Zweck, die Constitution der Sorbinsäure und Hydrosorbinsäure aufzuklären nicht definitiv erfüllt ist, aber ich glaube, dass die in dieser Arbeit niedergelegten Beobachtungen wenigstens Fingerzeige dafür geben, und ich hoffe, dass in die Consti-

tution dieser Verbindungen durch Fortsetzung dieser Arbeit sowohl, als auch durch die von Herrn Professor Dr. Fittig in Aussicht genommenen umfassenden Arbeiten über ungesättigte Säuren bald mehr Licht kommen wird.